

**FUEL CELL, SEPARATOR FOR FUEL CELL, AND MANUFACTURE THEREFOR**

**Patent number:** JP11354136  
**Publication date:** 1999-12-24  
**Inventor:** TASHIRO AKITSUGU; HASUDA HARUFUMI; SEKI TOMONORI; FUJITA ATSUSHI  
**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD  
**Classification:**  
- international: H01M8/02; H01M8/10  
- european:  
**Application number:** JP19990071779 19990317  
**Priority number(s):** JP19990071779 19990317; JP19980094441 19980407

Report a data error here

**Abstract of JP11354136**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily manufacture a separator, excellent in electrical resistance, gas permeability, liquid swelling properties, and mechanical strength, and satisfactory in moldability, by molding expanded graphite powder having a specific average grain size and mixed with a resin.

**SOLUTION:** Expanded graphite powder having an average grain size of 50  $\mu\text{m}$  or more is previously manufactured and mixed with a resin, and the mixture is molded into a separator. If the average size of the expanded graphite powder is less than 50  $\mu\text{m}$ , the separator is larger in electrical resistivity and inferior in mechanical characteristics, and therefore 80 to 500  $\mu\text{m}$  is preferable. As the expanded graphite powder, expanded graphite having worm-like shapes and compression characteristics, can be obtained, for example, by immersing graphite in a solution with an acid constituent, thereby producing a graphite interlayer compound, rinsing the graphite, and rapidly heating it so as to cause graphite crystals to extend in the C axis direction. This graphite is worked into a sheet-like shape and then pulverized. As the resin, a non-solvent liquid epoxy resin, a solid epoxy resin, a melamine resin, an acryl resin, a phenol resin, a polyamide resin, and the like are used.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-354136

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02  
8/10

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-71779

(22) 出願日 平成11年(1999)3月17日

(31) 優先権主張番号 特願平10-94441

(32) 優先日 平10(1998)4月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 田代 了嗣

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 蓮田 春文

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 関 智憲

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

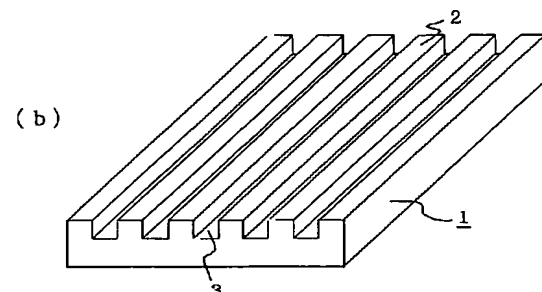
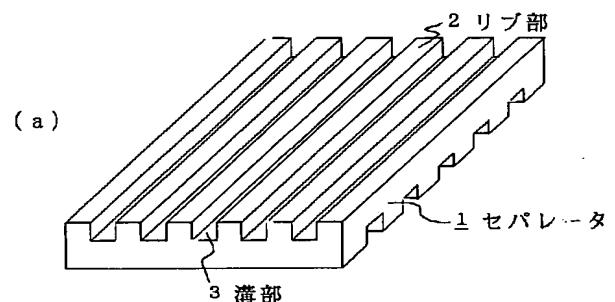
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池、燃料電池用セパレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等のセパレータ特性において優れ、経済性にも優れる燃料電池用セパレータ、電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等のセパレータ特性において優れ、成形性の良好な燃料電池用セパレータを簡易な工程で安価に、かつ安定に生産できる燃料電池用セパレータの製造方法及びセパレータの電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等の特性が優れ、高性能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉が樹脂中に分散されてなる燃料電池用セパレータ、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉と熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を含む混合物を成形することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法及び前記燃料電池用セパレータ又は前記製造方法により得られるセパレータを有してなる燃料電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉が樹脂中に分散されてなる燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 燃料電池が、固体高分子型である請求項1記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉と熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を含む混合物を成形することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項4】 使用する樹脂がフェノール樹脂である請求項3記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項5】 請求項1若しくは2に記載されるか又は請求項3若しくは4に記載される製造方法により得られるセパレータを有してなる燃料電池。

【請求項6】 固体高分子型である請求項5記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池、燃料電池用セパレータ及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、燃料電池用セパレータは、黒鉛ブロックから削り出す方法、天然りん片状黒鉛を強酸及び酸化剤で処理後、熱処理して得られる膨張黒鉛、膨張黒鉛シート等を高圧力下で成形する方法、前記成形体に液状熱硬化性樹脂を含浸、硬化する方法などで製造されていた。

【0003】しかし前記の各製造法では、何れも十分な性能のセパレータが得られなかったり、製造工程が多くコスト高となったり、重量の大きいものとなるという欠点があった。これらを解決するものとして、国際公開番号WO97/02612明細書では、平均粒子径が $5\sim 12\mu\text{m}$ という特定の粒子径の膨張黒鉛粉末を熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に分散させた燃料電池用セパレータが記載されている。しかしながら、前記のような微粒子径の膨張黒鉛粉を用いた場合、電気比抵抗や機械特性に劣り、要求特性を満足する燃料電池用セパレータを供給できないという欠点が依然としてあった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1及び2記載の発明は、上記問題に鑑み、電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等のセパレータ特性において優れ、経済性にも優れる燃料電池用セパレータを提供するものである。また、請求項3及び4記載の発明は、電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等のセパレータ特性において優れ、成形性の良好な燃料電池用セパレータを簡易な工程で安価に、かつ安定に生産できる燃料電池用セパレータの製造方法を提供するものである。さらに、請求項5及び6記載の発明は、セパレータの電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等の特性が優れ、高性能な燃料電池を提供するものである。

## 【0005】

【発明が解決するための手段】本発明は、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉が樹脂中に分散されてなる燃料電池用セパレータに関する。また、本発明は、燃料電池が、固体高分子型である前記の燃料電池用セパレータに関する。

【0006】また、本発明は、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉と熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を含む混合物を成形することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法に関する。また、本発明は、使用する樹脂がフェノール樹脂である前記の燃料電池用セパレータの製造方法に関する。また、本発明は、前記セパレータを有してなる燃料電池に関する。さらに、本発明は、固体高分子型である前記燃料電池に関する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明においては、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉を予め製造し、これを樹脂と混合して成形することにより、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉が樹脂中に分散された燃料電池用セパレータを製造することができる。なお、平均粒径は、数平均粒径であり、例えば、(株)島津製作所製、SALD-3000J等の各種粒度分布測定装置により測定することができる。

【0008】ここで、膨張黒鉛粉の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 未満では、セパレータの電気比抵抗が大きく、また機械特性にも劣る。本発明で用いられる膨張黒鉛粉の平均粒径は、 $80\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $100\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ とすることがより好ましく、 $120\mu\text{m}\sim 280\mu\text{m}$ とすることがさらに好ましく、 $150\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ とすることが最も好ましい。

【0009】このような膨張黒鉛粉は、例えば、次のようにして製造される。膨張黒鉛粉の原料となる黒鉛としては、天然黒鉛、キツシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の高度に結晶が発達した黒鉛が好ましいものとして挙げられる。得られる特性と経済性のバランスからは天然黒鉛が好ましい。用いる天然黒鉛としては、特に制限はなく、F48C(日本黒鉛(株)製、商品名)、H-50(中越黒鉛(株)製、商品名)等の市販品を用いることができる。

【0010】黒鉛の処理に用いられる、酸成分としては、硫酸、硝酸、硫酸と硝酸との混液などが挙げられ、これらに過酸化水素を添加して処理することができる。膨張黒鉛とするための処理法としては、例えば、前記黒鉛を前記酸成分の溶液に浸漬処理して、黒鉛層間化合物を生成させ、ついで、水洗してから急速加熱して、黒鉛結晶のC軸方向を膨張処理する方法が挙げられる。これにより、虫状形で圧縮特性を有する膨張黒鉛を得ることができる。

【0011】上記工程で得られた膨張黒鉛を、圧縮成形、ロール等でシート状に加工し、最適密度に調整した後、粉碎して膨張黒鉛粉を得ることができる。必要に依

じて得られた膨張黒鉛粉を分級して用いることもできる。

【0012】本発明において、前記膨張黒鉛粉と共に用いられる熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂としては、その性状（液体、粉状）及び構造に特に制限はなく、例えば、無溶剤液状エポキシ樹脂、固形エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、レゾールタイプ、ノボラックタイプ等の各種フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、粉状ポリアミドイミド樹脂、フェノキシ樹脂等が使用される。これらの樹脂は必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、硬化触媒等を併用することができる。たとえば、エポキシ樹脂は、硬化剤と硬化促進剤が併用して使用される。これらの樹脂の中で、優れた特性バランスを示し、経済性、作業性等にも優れることから、フェノール樹脂が好ましい。

【0013】平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉と熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂との混合比率に特に制限はないが、成形性及び特性を考慮すると膨張黒鉛粉／樹脂＝ $95/5\sim 20/80$ （重量比）の範囲が好ましく、特に $10/90\sim 30/70$ の範囲が好ましい。ここで、混合する膨張黒鉛粉の量が、 $95/5$ を超えると成形性が低下する傾向にあり、マトリックス不足により機械的強度が急激に低下する傾向にある。一方、 $20/80$ 未満では、導電性が低下する傾向にある。

【0014】平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉と熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂との混合方法に制限はない。液状樹脂及び固形樹脂を溶剤に溶解したものを使用する場合、容器に所定量の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の膨張黒鉛粉と樹脂溶液を配合し、攪拌機を用い均一に攪拌することで得ることができる。ここで、溶剤を含んだ樹脂を使用して製造した混合は、通常、減圧乾燥器等で脱溶剤し粉砕して使用される。また、膨張黒鉛粉と粉末状の樹脂をドライブレンドする方法（シェイカー、ミキサー等で溶媒無しで混合する方法）を用いることもできる。コスト、作業性を考慮するとドライブレンドする方法が好ましく、特に粉末フェノール樹脂のドライブレンド（乾式混合）法が成形性及び成形体の特性に優れるので好ましい。

【0015】燃料電池用セパレータを成形する方法に特に制限はなく、圧縮成形法、押し出し成形法、移送成形法などが使用できる。成形条件は、樹脂の種類に応じて選択することができ、通常、常温～ $400^{\circ}\text{C}$ の温度を用いることができる。また樹脂の種類に応じて、硬化の際に発生する、縮合水等の不要物のガスを抜く工程をもうけることもできる。更に、得られる成型物の硬化を更に進めるために、成形後に熱処理を行ってもよい。

【0016】成形方法としては、所望のセパレータの形状の金型等を使用する方法が直接にセパレータを成形できるので好ましいが、予め大きめの成形体を作成し、これを切削して所望の形状と大きさのセパレータにするこ

ともできる。

【0017】本発明における燃料電池用セパレータの大きさ、厚さ、形状等に特に制限はない。図1に、本発明の燃料電池用セパレータの一例の斜視図を示す。一般に、燃料電池用セパレータ1には、反応ガスの流路を確保するため、図1に示されるようなリブが設けられている。2はリブ部、3は溝部である。図1の（a）は両面にリブが設けられているものであり、（b）は片面にリブが設けられているものである。

【0018】本発明における燃料電池用セパレータは、固体高分子型、固体酸化物型、熔融炭酸塩型、アルカリ水溶液型、酸水溶液型等種々の型式の燃料電池用セパレータとして使用可能である。燃料電池は、一般に、電解質層をはさんで燃料極及び空気極の各電極層が存在し、その両側から挟むセパレータを単位とするセルを含む。電解質としては、アルカリ水溶液型の場合は水酸化カリウム等が用いられ、酸水溶液型の場合はリン酸等が用いられ、固体高分子型の場合はイオン交換膜等が用いられ、熔融炭酸塩型の場合は炭酸リチウム等が用いられ、固体酸化物型の場合は安定化ジルコニア等が用いられる。電極の基材としては、カーボン繊維等のカーボン材などが挙げられ、必要に応じて、白金、パラジウム、銀、ニッケル等の触媒層を表面に設けたものが用いられる。燃料ガスである水素は、水の分解物や天然ガス、石油、石炭、メタノールなどの原料を必要に応じて水等と反応させて水素リッチな改質ガスを取り出し、これを用いることにより供給される。本発明のセパレータは中でも、固体高分子型燃料電池用として、特に好適である。

【0019】図2に固体高分子型燃料電池の一例のセルの構造を表す斜視図を示す。電池の反応を起こす最小単位のセル4は、固体高分子電解質膜5、燃料極6、空気極7の各層から構成される3層膜8と、それを両側から挟むセパレータ9a、9bにより構成されている。このように構成されたセル3が図1に示すように数段積み重ねられ、集合体としてのセルスタック10が得られる。

【0020】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。以下、％は重量％を意味する。

#### 実施例1

##### （1）膨張黒鉛粉の製造

硫酸（濃度99％）600gと硝酸（濃度99％）200gを3リットルのガラスビーカーに入れた。このものに黒鉛F48C（固定炭素数99％以上、日本黒鉛（株）製、商品名）400gを配合し、ガラス羽ねを取り付けた攪拌モータ（60rpm）で5分攪拌し、その後過酸化水素（濃度35％）32gを添加し15分間攪拌した。攪拌終了後、減圧ろ過で酸化黒鉛と酸成分を分離し、得られた酸化黒鉛を別容器に移し5リットルの水を加え10分間攪拌し、減圧ろ過で洗浄した酸化黒鉛と洗浄水を分離した。

【0021】得られた洗浄酸化黒鉛をホーロー製のバットに移し平らに均し、110℃に昇温した乾燥器に1時間放置し水分を除去した。このものを更に800℃に昇温した加熱炉で5分間熱処理して、膨張黒鉛を得た。前記膨張黒鉛をロールで圧延して密度が1.0g/cm<sup>3</sup>のシートに加工し、得られたシートを粗粉碎機（ホソカワミクロン(株)製、ロートプレックス(商品名)）で粉碎後、微粉碎機（奈良機械製作所(株)製、自由粉碎機M-3(商品名)）で粉碎し、平均粒径150μmの膨張黒鉛粉末90gを得た。

【0022】(2) 燃料電池用セパレータの製造  
実施例1(1)で製造した膨張黒鉛粉末56gとレゾール型フェノール樹脂粉末(TD2040C、大日本インキ(株)製、商品名)24g(比率70/30)を、ビニール袋に計り取り空気を入れて袋を膨らませた状態で30秒間ドライブレンドを行った。

【0023】前記ブレンド粉を、180℃に昇温した燃料電池用セパレータ成形用金型に均一に充填し、前記温度に昇温した圧縮成型機で、圧力50kgf/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧力)、成形時間10分(ガス抜き3回)の条件成形し、図1の(b)に示す形状の、外観良好の片面に2mm(高さ)のリブ状突起物を形成した縦140mm、横180mmの、燃料電池用セパレータを製造した。このものを厚さ3mmの鉄板2枚で挟み、200℃に昇温した乾燥機に入れ30分間熱処理した。

#### 【0024】実施例2

##### (1) 膨張黒鉛粉の製造

実施例1(1)で得た膨張黒鉛シートの一部を、平均粒径が250μmになるよう同粉碎機で粉碎し、90gの膨張黒鉛粉末を製造した。

##### (2) 燃料電池用セパレータの製造

実施例2(1)で得た膨張黒鉛粉末を56g使用した以外は、実施例1と同様の配合、方法で成形し外観良好のリブ状突起物を形成した燃料電池用セパレータを製造した。

#### 【0025】実施例3

##### (1) 膨張黒鉛粉の製造

実施例1(1)で得た膨張黒鉛シートの一部を、平均粒径が400μmになるよう同粉碎機で粉碎し、90gの膨張黒鉛粉末を製造した。

##### (2) 燃料電池用セパレータの製造

実施例3(1)で得た膨張黒鉛粉末を56g使用した以外は、実施例1と同様の配合、方法で成形し外観良好のリブ状突起物を形成した燃料電池用セパレータを製造した。

#### 【0026】比較例1

##### (1) 膨張黒鉛粉の製造

実施例1(1)で得た膨張黒鉛シートの一部を、平均粒径が20μmになるよう同粉碎機で粉碎し、90gの膨張黒鉛粉末を製造した。

##### (2) 燃料電池用セパレータの製造

比較例1(1)で得た膨張黒鉛粉末を56g使用した以外は、実施例1と同様の配合、方法で成形し外観良好のリブ状突起物を形成した燃料電池用セパレータを製造した。

【0027】上記実施例1、2、3及び比較例1で製造した燃料電池用セパレータの外観と、各セパレータのリブ部を平らに研磨し厚さ1.5mmの平板を作製し、曲げ強さ及び電気抵抗を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0028】

##### 【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
燃料電池用セパレータの外観	良好	良好	良好	良好
曲げ強さ(kgf/mm <sup>2</sup> )	8.2	10.5	11.2	3.6
電気抵抗(mΩ/cm)	1.0	1.0	1.0	1.5

\*外 観：目視判定

曲げ強さ：オートグラフ((株)島津製作所製、AG-5000B)を使用し、スパンを20mmに設定し、幅20mm、厚さ1.5mmの試料を用いて、1mm/1分(1分)の速度で試験を行い曲げ強さを算出した。

電気抵抗：電圧降下法(面方向)

#### 【0029】

【発明の効果】請求項1及び2記載の燃料電池用セパレータは、電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等のセパレータ特性において優れ、経済性にも優れる。請求項3及び4記載の燃料電池用セパレータの製造方法によれば、電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等のセパレータ特性において優れ、成形性の良好な燃料電池用セパレータを簡易な工程で安価に、かつ安定に

生産できる。請求項5及び6記載の燃料電池は、セパレータの電気抵抗、ガス透過性、液膨潤性、機械的強度等の特性が優れ、高性能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池用セパレータの一例を示す斜視図であり、(a)は両面にリブが存在するもの、(b)は片面にリブが存在するものである。

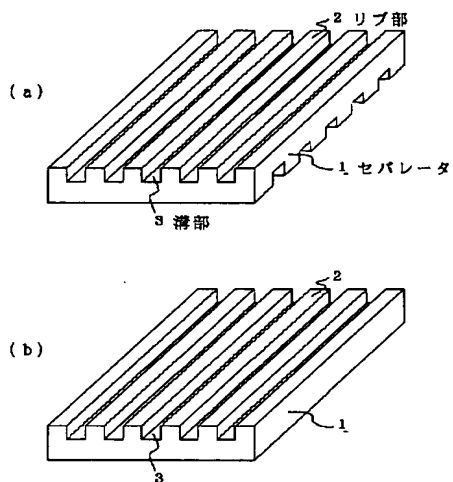
【図2】本発明の燃料電池の一例を示す斜視図である。

## 【符号の説明】

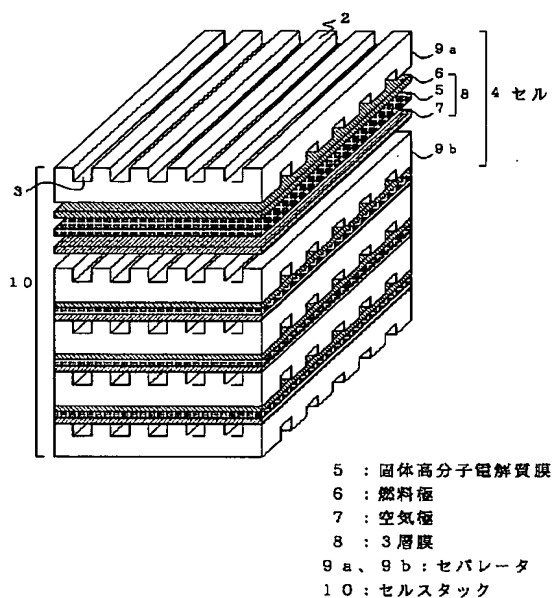
- 1 セパレータ
- 2 リブ部
- 3 溝部
- 4 セル
- 5 固体高分子電解質膜

- 6 燃料極
- 7 空気極
- 8 3層膜
- 9 a、9 b セパレータ
- 10 セルスタック

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 淳

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内